

文章编号:1671-6833(2022)03-0073-08

矿渣硅酸盐水泥除磷性能研究

李 强¹, 段浩宇¹, 高镜清¹, 褚军辉¹, 周昊昕², 朱桐豆¹, 金银珠¹

(1. 郑州大学 生态与环境学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 水利科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 为了解决高浓度含磷污水深度净化问题, 探究矿渣硅酸盐水泥的除磷潜能, 利用矿渣硅酸盐水泥对初始磷质量浓度为 150 mg/L 的含磷废水进行吸附性能研究。结合扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 等方法, 对矿渣硅酸盐水泥磷吸附前后的表面形貌和晶体结构等进行表征和分析。吸附动力学实验结果表明: 矿渣硅酸盐水泥可有效处理高浓度含磷废水, 去除率可达 90.3%, 吸附量可达 27 mg/g, 准二级动力学模型和颗粒内扩散模型能较好地解释其吸附动力学过程, 除磷速率主要受化学反应速率限制, 相比于表面吸附, 颗粒内扩散是吸附过程中的决定性步骤。此外, 吸附等温线研究结果表明: 吸附过程可以用 Freundlich 和 Langmuir 方程描述, 相关系数均在 0.97 以上, 说明矿渣硅酸盐水泥既发生了单分子层吸附, 又发生了多分子层吸附, 且其表面不均匀活性位点略强于均匀活性位点, Langmuir 模型预估其最大吸附量可达 47 mg/g。通过正交试验得出最佳反应条件: pH 值为 7, 初始磷质量浓度为 150 mg/L, 投加量为 5 g/L, 吸附时间为 18 h。在溶液不同初始 pH 值的条件下, 矿渣硅酸盐水泥磷饱和和吸附后出水表明其可以有效中和过量的酸或碱, 具有良好的缓冲特性, 化学吸附中的配位体交换是其主要的除磷机理。矿渣硅酸盐水泥适用于高浓度含磷废水, 也适用于 pH 值不稳定的含磷废水。

关键词: 矿渣硅酸盐水泥; 吸附; 含磷废水; 配位体交换

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **doi:** 10.13705/j.issn.1671-6833.2021.06.007

0 引言

工业和农业生产生活中的点源和面源污水含有的氮、磷等物质导致许多地区的湖泊、河流和地下水受到污染, 不仅影响了社会经济发展, 也威胁到人类生存^[1]。根据利比希最小值定律, 在水体富营养化中, 磷的影响更为显著^[2]。因此, 水污染防治首先应控制磷元素的污染。

目前, 废水除磷技术主要有化学沉淀法、生物法、吸附除磷法等^[3-6]。化学沉淀法的特点是除磷效果较稳定、系统操作简便、耐冲击性强, 但药剂投加量大、处理费用高, 产生的大量化学沉淀污泥较难处理, 易造成二次污染^[3]。生物法的特点是除磷效率高, 能耗及运行成本低, 同时能去除水中有机物, 但易受环境因素 (pH 值、温度等) 影响, 导致除磷效果难以达到排放标准^[4-5]。吸附除磷法以其吸附容量大、速率快、工艺简单、去除效果优异等优点得到了广泛的应用^[6]。国内外

常见的除磷吸附材料主要有天然材料、工业副产物材料、各种人工改性及合成材料, 它们含有 Al、Ca、Fe、Mg 等活性物质, 可以有效提高除磷效率^[7]。天然材料 (硅灰石、膨润土、沸石、牡蛎壳等) 具有储量丰富、价格便宜、易获取等优点, 早期被广泛应用于人工湿地^[8]、滴滤池^[9]等工程中, 但存在易堵塞、吸附容量小等问题^[10]。工业副产物材料 (粉煤灰、给水污泥、钢渣) 价格低廉, 其中给水污泥的研究应用最为成熟。有学者经过长期研究, 揭示了给水污泥的除磷性能与机理, 并且开发出多种工艺, 进行规模化应用^[11-12]。但工业副产物材料特性随着原料和工艺不同, 吸附能力也存在一定差别, 大规模应用之前需要及时评估其安全性能^[13]。在人工改性及合成材料中, 如 Wei 等^[14]合成的氧化锌纳米复合材料在吸附平衡磷质量浓度为 346 mg/L 时, 磷吸附量为 97.3 mg/g。Zhang 等^[15]合成的铁锰二元材料在 pH 值为 5.6 时, 最大磷吸附量可达 36 mg/g。这

些材料虽然具有较高的磷吸附能力,但成本较高、制作工艺复杂,现阶段在工程中难以大规模应用^[16]。因此,寻求一种高效、廉价、可工程化应用的吸附材料成为目前研究的方向。

在制作新型免烧复合填料^[17]过程中,通过对比发现:相对于给水污泥等材料,矿渣硅酸盐水泥含有丰富的 Al、Fe、Ca 等活性物质,具有较好的除磷性能。因此,本研究以新鲜粉末状态下矿渣硅酸盐水泥为吸附材料,通过单因素试验和正交试验研究了质量浓度、pH 值等因素对除磷效果的影响,并对矿渣硅酸盐水泥的吸附动力学、吸附等温线等进行深入研究,结合相关表征手段,揭示其除磷机理,为进一步掌握矿渣硅酸盐水泥高效除磷性能及工程化推广应用提供理论依据和参考数据。

1 实验部分

1.1 实验仪器

扫描电子显微镜(ZEISS GEMINI 300);X 射线衍射仪(D8 advance diffractometer, Bruker, German);调速恒温振荡摇床(QYC-200);分析电子天平(BSA224S);紫外分光光度计(UV-6300);真空干燥箱(DZF-6050);pH 测试仪(HI-2210);纯水机(Heal Force 18.2 Ωcm);离心机(H1850);烧杯;量筒;移液管;锥形瓶;玻璃棒等。

1.2 实验材料

实验材料为矿渣硅酸盐水泥(购买于河南郑州高新区建材市场)、磷酸二氢钾、钼酸铵、抗坏血酸、过硫酸钾、硫酸、盐酸、氢氧化钠等。

1.3 分析和表征方法

总磷测试采用钼酸铵分光光度法^[18];利用扫描电子显微镜(ZEISS GEMINI 300)分析矿渣硅酸盐水泥在磷吸附前后的表面形貌变化;利用 X 射线衍射仪(帕纳科,Empyrean, Holland)分析矿渣硅酸盐水泥在磷吸附前后的晶体结构和相组成变化。为快速探究出矿渣硅酸盐水泥的磷吸附潜力,实验所用污水为郑州大学眉湖水额外添加磷酸二氢钾(KH₂PO₄)配置总磷质量浓度为 150 mg/L 的溶液。

1.4 数据处理及分析

吸附量:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

平衡吸附量:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

去除率:

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; q_e 为吸附平衡时矿渣硅酸盐水泥对磷的饱和吸附量,mg/g; C_0 、 C_t 、 C_e 分别为溶液中总磷的初始质量浓度、 t 时刻残余总磷质量浓度和平衡时总磷质量浓度,mg/L; V 为加入溶液的体积,L; m 为加入到体系的吸附剂质量,g; R 为去除率。

(1) 吸附动力学模型。采用准一级吸附动力学模型、准二级吸附动力学模型、简单 Elovich 方程模型、颗粒内扩散模型等对吸附数据进行拟合。

准一级吸附动力学模型:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

准二级吸附动力学模型:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{(1 + q_e k_2 t)} \quad (5)$$

简单 Elovich 方程模型:

$$q_t = a + b \ln t \quad (6)$$

颗粒内扩散模型:

$$q_t = k_{pi} t^{\frac{1}{2}} + c \quad (7)$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; q_e 为平衡时矿渣硅酸盐水泥对磷的饱和吸附量,mg/g; k_1 为准一级动力学常数,min⁻¹; t 为反应时间,min; k_2 为准二级动力学常数,g/(mg·min); k_{pi} 为内扩散模型的速率常数,g/(mg·min^{1/2}); c 为与吸附剂表面特性有关的常数。

(2) 吸附等温模型。采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对不同初始磷质量浓度的吸附量和平衡质量浓度数据进行拟合,来进一步分析吸附类型。相关公式^[19-20]如下所示。

Langmuir 吸附等温模型:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (8)$$

Freundlich 吸附等温模型:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

式中: q_e 和 C_e 分别为吸附平衡时矿渣硅酸盐水泥对磷的饱和吸附量和残余磷质量浓度,mg/L; q_m 为 Langmuir 模型预估的最大的吸附容量,mg/g; K_L 为与吸附能相关的 Langmuir 常数,L/mg; K_F 为与吸附容量相关的 Freundlich 常数,L/mg; n 为表明吸附质

吸附强度的异质性因子, n 值越大, 吸附力越强。

1.5 磷吸附实验

所有吸附实验均在装有矿渣硅酸盐水泥和 100 mL KH_2PO_4 溶液的玻璃锥形瓶(总容积为 250 mL)中进行,并在转速为 150 r/min 的恒温振荡器上振荡一定时间,重复操作 3 次。

1.5.1 吸附动力学实验

取 100 mL 质量浓度为 150 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液于 250 mL 的锥形瓶中,加入 0.5 g 矿渣硅酸盐水泥,用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 0.1 mol/L 的 HCl 调节混合溶液的 pH 值为 7,在 25 ℃、转速为 150 r/min 的恒温摇床振荡 12 h,分别于振荡后 0.25、0.5、0.75、1、2、4、6、8、10、12、24 h 取样。

1.5.2 吸附等温线实验

取 100 mL 质量浓度为 50、100、150、200、250、300 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液于 250 mL 的锥形瓶中,加入 0.5 g 矿渣硅酸盐水泥,用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 0.1 mol/L 的 HCl 调节混合溶液的 pH 值为 7,分别在温度为 20、35、50 ℃,转速为 150 r/min 的恒温摇床振荡 12 h 后取样。

1.5.3 矿渣硅酸盐水泥除磷单因素试验

为了探究初始 pH 值对矿渣硅酸盐水泥磷吸附效果的影响,取 100 mL 质量浓度为 150 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液于 250 mL 的锥形瓶中,加入 0.5 g 矿渣硅酸盐水泥,用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 0.1 mol/L 的 HCl 调节混合溶液的 pH 值为 3、5、7、9、11,在 25 ℃、转速为 150 r/min 的恒温摇床振荡 12 h 后取样。

为了探究矿渣硅酸盐水泥添加量对磷吸附效果的影响,分别称取不同质量的矿渣硅酸盐水泥(0.1、0.3、0.5、0.7、0.9 g)若干份,置于 100 mL 质量浓度为 150 g/L 的 KH_2PO_4 溶液的锥形瓶中,在 25 ℃、转速为 150 r/min 的恒温摇床振荡 12 h 后取样。

1.5.4 矿渣硅酸盐水泥除磷正交试验

为了进一步探究环境因素对矿渣硅酸盐水泥磷吸附容量的影响顺序,依据单因素吸附实验结果,选择 pH 值、吸附剂用量、初始磷质量浓度、吸附时间 4 个影响较大的因素,以及效果较好时的 3 个水平,进行 4 因素 3 水平 $\text{L}_9(3^4)$ 正交试验,其中,因素 A 为 pH 值;因素 B 为吸附剂用量, g;因素 C 为初始磷质量浓度, mg/L;因素 D 为吸附时间, h。因素水平表如表 1 所示。

测样时所取的上清液经 4 000 r/min 离心 10 min 后,经 0.45 μm 的滤膜过滤,测定残余总

表 1 因素水平表

Table 1 Factor and level table

水平	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D
1	5	0.5	50	6
2	7	0.7	100	12
3	9	0.9	150	18

磷的含量。

2 结果与讨论

2.1 矿渣硅酸盐水泥磷吸附前后微观形态分析

图 1 为矿渣硅酸盐水泥磷吸附前后微观形态。由图 1(a)可知,矿渣硅酸盐水泥结构比较松散破碎,表面粗糙多孔,该表面结构有利于矿渣硅酸盐水泥与吸附质的接触,大量的孔洞扩大了其比表面积,有利于表面活性位点的吸附。如图 1(b)所示,磷吸附后矿渣硅酸盐水泥孔隙减少,表面变得相对光滑,且有明显的结晶。这说明其在矿渣硅酸盐水泥去除磷过程中扮演着重要的角色。

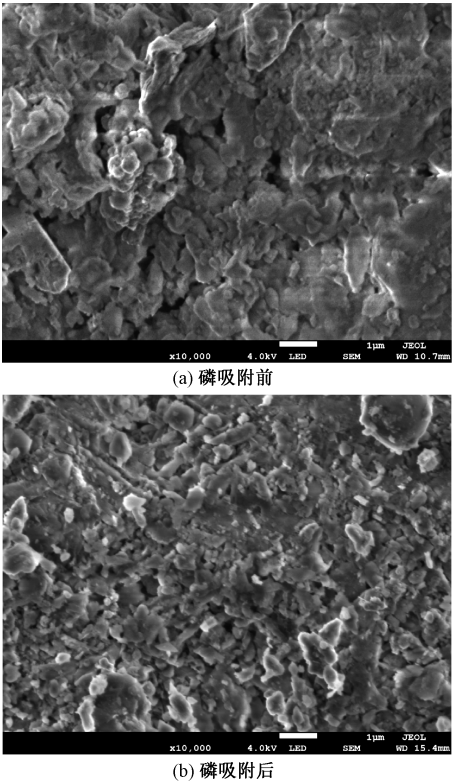


图 1 矿渣硅酸盐水泥磷吸附前后微观形态

Figure 1 Micromorphology of portland blast furnace slag cement before and after phosphorus adsorption

2.2 矿渣硅酸盐水泥磷吸附前后 XRD 表征

图 2 为矿渣硅酸盐水泥磷吸附前后的 X 射线衍射谱图。矿渣硅酸盐水泥在不同的 2θ 衍射峰不同, Jade6.5 软件分析表明其主要的化学成分为石英 (SiO_2)、方解石 (CaCO_3)、钙铝氧化物

($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)、硅酸钙(Ca_2SiO_4)、钙镁铝硅酸盐氧化物($\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$)等。经磷吸附后,可以看出矿渣硅酸盐水泥中钙、铝等特征峰明显减弱,说明钙、铝等活性物质在其除磷过程中发挥了主要作用,且磷酸根通过化学吸附中的配位体交换反应取代了金属离子的羟基基团。磷吸附后出现的硅酸钙磷酸盐($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 0.05\text{Ca}_3$)特征峰也进一步验证了这一结论。

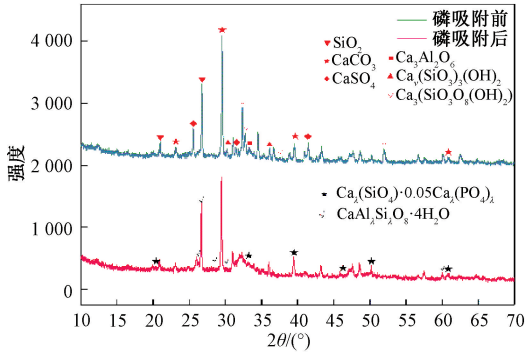


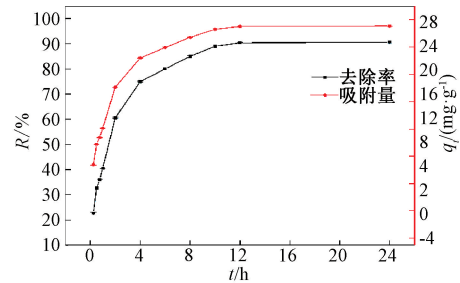
图 2 矿渣硅酸盐水泥磷吸附前后 XRD 谱图

Figure 2 X-ray diffraction of portland blast furnace slag cement before and after phosphate adsorption

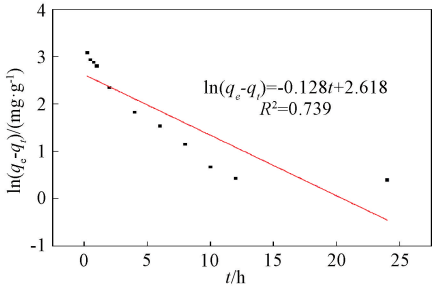
2.3 吸附动力学实验分析

矿渣硅酸盐水泥的磷吸附动力学实验结果如图 3 所示,矿渣硅酸盐水泥对磷的吸附过程呈现出“快速吸附,缓慢平衡”的高效除磷特点(12 h 去除率可达 90.4%)。在 0~4 h 内,随着时间增加,矿渣硅酸盐水泥对磷的吸附量增加较快。这是因为在吸附初期,矿渣硅酸盐水泥的活性位点较多,磷酸根能快速与其表面和孔隙中吸附位点发生吸附及配位体交换作用^[17],但随着吸附时间的增加,矿渣硅酸盐水泥上的活性位点不断减少,吸附过程变得缓慢。在给污水泥中也发生了相似的磷吸附趋势^[11]。由图 3 可知,和准一级吸附动力学模型($R^2=0.739$)、简单 Elovich 方程模型($R^2=0.955$)相比,准二级吸附动力学模型($R^2=0.999$)能够更好地描述吸附动力学结果,这说明吸附过程主要与化学吸附作用有关,即磷酸根与羟基的配位交换。准二级动力学模型估计 q_e 为 28.571 mg/g,与动力学曲线的实验值 27.088 mg/g 比较接近。

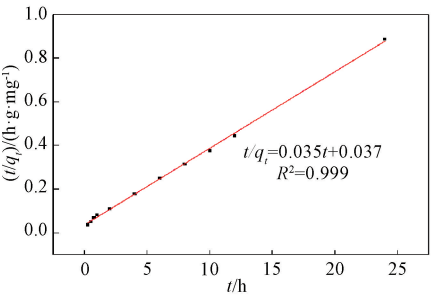
在矿渣硅酸盐水泥对磷的吸附过程中,主要有以下 2 个阶段:第 1 阶段线性区域描述膜内扩散;第 2 阶段线性区域描述粒子内扩散。曲线的线性部分没有穿过原点,说明磷酸盐吸附机理复杂,实际吸附过程中既有表面吸附,也有颗粒内扩散,另外,对比 k_{p1} 和 k_{p2} 这 2 个扩散常数,如图



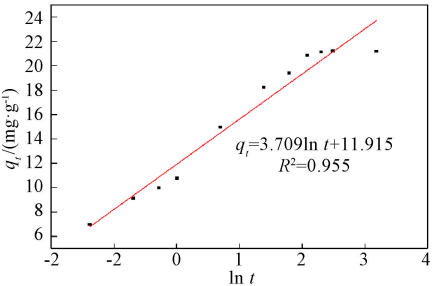
(a) 吸附动力学曲线



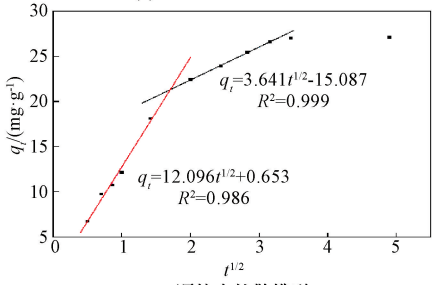
(b) 准一级吸附动力学模型



(c) 准二级吸附动力学模型



(d) 简单Elovich方程模型



(e) 颗粒内扩散模型

图 3 矿渣硅酸盐水泥磷吸附动力学曲线和动力学方程拟合曲线

Figure 3 Adsorption kinetic curves and kinetic equation fitting curves of phosphorus onto portland blast furnace slag cement

3(d) 所示, k_{p1} 是 k_{p2} 的 4.3 倍,说明颗粒内扩散是吸附过程的决定性步骤^[19]。综上所述,整个吸附

过程受边界控制和化学吸附作用共同主导。

2.4 吸附等温线实验分析

为进一步探究矿渣硅酸盐水泥的除磷机理,采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对实验数据进行拟合。Langmuir 吸附等温线是一个理论公式,它认为吸附剂在均匀固体表面形成一个单分子吸附层,不存在分子间的作用力; Freundlich 吸附等温线是描述多层吸附和非均匀表面吸附的经验公式^[20-21],结果见表 2。Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型的拟合系数 R^2 均大于 0.97,说明二者均能较好地描述矿渣硅酸盐水泥对磷的吸附特征。相对来说, Freundlich 方程拟合效果稍优于 Langmuir 方程,可能是由于矿渣硅酸盐水泥表面不均匀活性位点略强于均匀活性位点,这一结果与粉煤灰磷吸附趋势一致^[22]。总之,矿渣硅酸盐水泥对磷的吸附包括单分子层与多分子层吸附,但表面吸附位点不均匀。

表 2 矿渣硅酸盐水泥对磷的吸附等温模型及相关参数
Table 2 Phosphorus adsorption isotherm models and relevant parameters of portland blast furnace slag cement

温度/ ℃	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2
20	47.015	0.231	0.985 4	3.036	10.680	0.999 2
35	47.192	0.165	0.983 8	3.333	12.788	0.994 7
50	47.303	0.114	0.979 4	3.862	15.562	0.982 8

Freundlich 常数 K_F 在 10 ~ 15 之间变化很大,说明矿渣硅酸盐水泥对磷的吸附能力变化很大^[22]。 n 为表明吸附质吸附强度的不均匀因素,随着温度的升高, n 值越大,吸附力越强。由表 2 可知, Langmuir 吸附等温模型预估矿渣硅酸盐水泥对磷的最大吸附量为 47.303 mg/g,这一结果远大于准二级动力学模型预估的 28.571 mg/g。

2.5 矿渣硅酸盐水泥除磷单因素试验分析

2.5.1 初始 pH 值对磷吸附效果的影响

如图 4 所示, pH 值会显著影响矿渣硅酸盐水泥对磷的吸附能力。随着 pH 值增加,矿渣硅酸盐水泥的磷吸附量先增加后减少,当 pH 值等于 7 时,矿渣硅酸盐水泥的吸附量达到最大值。这主要与其中金属离子溶解、矿渣硅酸盐水泥表面电荷、溶液中磷的形态有关^[23]。随着 pH 增加,溶液磷形态从 $H_2PO_4^-$ 到 HPO_4^{2-} 再到 PO_4^{3-} 依次变化。当溶液为酸性时,溶液中 $H_2PO_4^-$ 占据主要形态, H^+ 中和了吸附剂表面的负电荷,斥力减少,易于 $H_2PO_4^-$ 的吸附,但过酸条件会导致金属离子的溶解,导致吸附能力下降^[24]。pH 值越高对矿渣

硅酸盐水泥的磷吸附抑制力越强,可能是随着 OH^- 的增多,矿渣硅酸盐水泥中金属离子表面负电荷增多,表面斥力增加, OH^- 与磷酸根离子竞争表面吸附位点。在考察给水厂污泥对磷的吸附特性实验中也出现了类似的现象^[25]。此外,出水 pH 值表明,矿渣硅酸盐水泥具有良好的缓冲特性,当初始磷溶液 pH 值为 3 ~ 11 时,出水 pH 值从 6.4 缓慢增长到 8.8。这主要与矿渣硅酸盐水泥所含金属离子表面的质子化和去质子化有关,当溶液酸性时, H^+ 与矿渣硅酸盐水泥中金属离子表面配位羟基基团发生质子化导致出水 pH 值升高;溶液碱性时,矿渣硅酸盐水泥中金属离子表面水分子去质子化产生的 H^+ 导致出水 pH 值降低^[23]。这进一步表明矿渣硅酸盐水泥吸附磷的主要机理是化学吸附中的配位体交换。

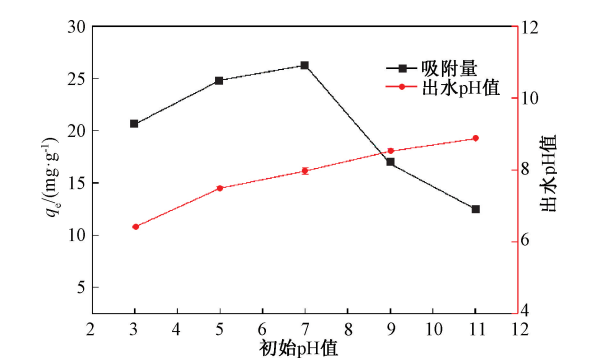


图 4 pH 值对矿渣硅酸盐水泥吸附磷酸盐能力的影响
Figure 4 Effect of pH value on phosphorus sorption capacity of portland blast furnace slag cement

2.5.2 添加量对磷吸附效果的影响

为了探究矿渣硅酸盐水泥的最佳添加量,图 5 设置了不同的质量浓度梯度,并得到了其相互关系。矿渣硅酸盐水泥添加量从 1 g/L 增加到 5 g/L 时,磷的去除率从 24% 提高到 90%,进一步增加用量,磷的去除率从 90% 提高到 99% 增长较缓慢。与此对应,随着吸附剂质量浓度的增加,磷吸附容量从 37 mg/g 逐渐下降到 16 mg/g,这是因为随着矿渣硅酸盐水泥投加量的增大,吸附位点相应增加,对磷的吸附作用增强,导致磷去除率增加但平均到单位吸附剂的磷吸附量降低。考虑磷的去除效果(大于 90%)和操作的经济性(吸附材料投加量少),在进行实验时,建议取 5 g/L。

2.6 矿渣硅酸盐水泥除磷正交试验分析

以吸附容量为响应并采用 SPSS 软件对正交试验结果进行极差分析。极差分析法作为正交设计中常用的分析方法之一,其直观形象、简单易懂,通过较为简单的计算和分析判断就能得出试

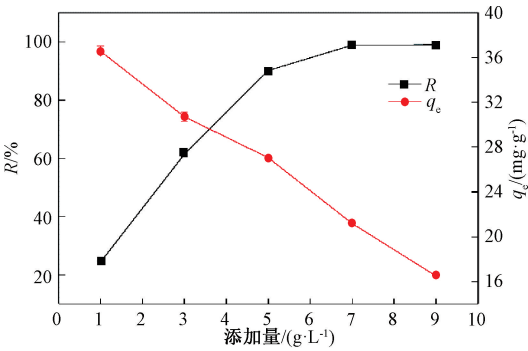


图5 矿渣硅酸盐水泥的质量浓度对磷吸附能力的影响

Figure 5 Effect of mass concentration on phosphorus sorption capacity of portland blast furnace slag cement

验的优化成果(主次因素、优水平、优搭配以及最优组合)^[26]。

试验结果如表3所示,其中,因素A为pH值;因素B为吸附剂用量,g;因素C为初始磷质量浓度,mg/L;因素D为吸附时间,h。在所设计试验因素水平范围内,pH值、吸附剂用量、初始磷质量浓度、吸附时间4个因素在同等条件下对吸附容量的从大到小影响顺序:初始磷质量浓度、吸附剂用量、pH值、吸附时间。根据拟合结果,得到最佳反应条件:pH值为7、吸附剂用量为0.5 g、初始磷质量浓度为150 mg/L、吸附时间为18 h。由正交试验结果可以看出,12 h(13.283)与18 h(13.463)的极差相差较小(0.181),说明吸附时间12 h与18 h对吸附容量的结果影响较小,在吸附动力学实验中也出现了相似的现象。

表3 正交试验结果

Table 3 Orthogonal experimental results					
组别	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D	吸附容量/ (mg·L ⁻¹)
1	5	0.5	50	6	11.274
2	5	0.7	100	12	14.215
3	5	0.9	150	18	14.821
4	7	0.5	100	18	18.543
5	7	0.7	150	6	19.285
6	7	0.9	50	12	4.977
7	9	0.5	150	12	20.659
8	9	0.7	50	18	7.025
9	9	0.9	100	6	8.438
K1	13.437	16.825	7.758	12.999	
K2	14.268	13.508	13.732	13.283	
K3	12.040	9.412	18.255	13.463	
R	2.228	7.413	10.497	0.464	

2.7 吸附材料除磷能力比较

为进一步比较矿渣硅酸盐水泥与其他除磷材

料的除磷效果,进行了与给水污泥^[11]、膨润土^[1]、麦饭石^[27]、聚合硫酸铁^[28]、普通硅酸盐水泥等常用材料的除磷效果对比实验。分别称取0.5 g上述材料加入到100 mL磷质量浓度为150 mg/L的溶液中,在25℃、150 r/min的恒温摇床中振荡12 h后取样,测定残余磷含量,实验结果如图6所示。矿渣硅酸盐水泥的吸附量达到27 mg/g,是给水污泥(9.689 mg/g)的2.8倍,是膨润土(6.121 mg/g)的4.4倍,是麦饭石(4.064 mg/g)的6.67倍,是聚合硫酸铁(4.946 mg/g)的5.44倍,是普通硅酸盐水泥(19.790 mg/g)的1.37倍,说明矿渣硅酸盐水泥的除磷能力远优于其他材料的除磷能力。

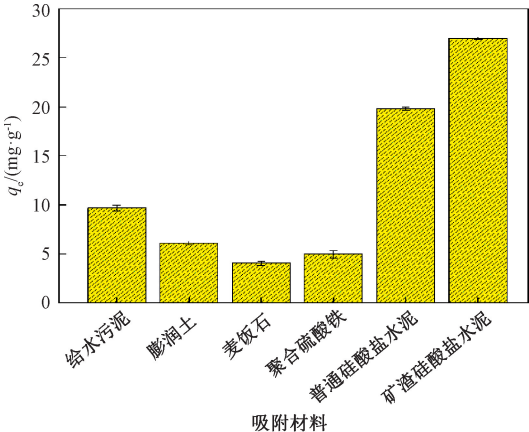


图6 不同吸附材料的磷吸附量比较

Figure 6 Comparison of phosphorus adsorption capacity of different adsorption materials

3 结论

(1)矿渣硅酸盐水泥具有良好的除磷特性,在吸附动力学实验中磷的去除率可达90%以上,吸附量约为27 mg/g,准二级动力学模型和颗粒内扩散模型能较好地解释其吸附动力学过程。除磷速率主要受化学反应速率限制,颗粒内扩散是吸附过程中的决定性步骤。

(2)矿渣硅酸盐水泥对磷的吸附等温式既符合 Freundlich 又符合 Langmuir 等温吸附模型,符合单分子层和多分子层吸附,且表面不均匀活性位点略强于均匀活性位点。Langmuir 模型预估其最大磷吸附量可以达到47 mg/g。

(3)当初始溶液pH值为7时,磷去除效果最好,酸性条件下的磷去除率大于碱性条件。矿渣硅酸盐水泥中金属离子表面水分子的质子化和去质子化使其具有较好的缓冲特性,可以有效中和过量酸或碱。化学吸附中的配位体交换是主要的除磷机理。

(4)由正交试验结果可知,矿渣硅酸盐水泥对高浓度含磷废水的最佳工艺条件:pH 值为 7、吸附剂用量为 0.5 g、初始磷质量浓度为 150 mg/L、吸附时间为 18 h。影响因素按重要性从大到小排序:初始磷质量浓度、吸附剂用量、pH 值、吸附时间。

(5)矿渣硅酸盐水泥适用于高浓度含磷废水,也适用于 pH 值不稳定的含磷废水,是一种经济高效的磷吸附剂,具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] KURZBAUM E, BAR SHALOM O. The potential of phosphate removal from dairy wastewater and municipal wastewater effluents using a lanthanum-modified bentonite[J]. *Applied clay science*, 2016, 123: 182–186.
- [2] 刘波,陈玉成,王莉玮,等. 4 种人工湿地填料对磷的吸附特性分析[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(1): 44–48.
- [3] 黄添浩,林磊,王趁义,等. 吸氮除磷材料的研究和应用现状[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(3): 39–42, 46.
- [4] SUN T T, DU R, DAN Q P, et al. Rapidly achieving partial nitrification of municipal wastewater in enhanced biological phosphorus removal (EBPR) reactor: effect of heterotrophs proliferation and microbial interactions [J]. *Bioresource technology*, 2021, 340: 125712.
- [5] 彭赵旭,韩微,娄天宇,等. 剩余污泥驯化过程中的除磷性能[J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2020, 41(5): 72–75, 96.
- [6] ARBELAEZ BRETON L, MAHDI Z, PRATT C, et al. Modification of hardwood derived biochar to improve phosphorus adsorption [J]. *Environments*, 2021, 8(5): 41.
- [7] WU B L, WAN J, ZHANG Y Y, et al. Selective phosphate removal from water and wastewater using sorption: process fundamentals and removal mechanisms [J]. *Environmental science & technology*, 2020, 54(1): 50–66.
- [8] BROOKS A S, ROZENWALD M N, GEOHRING L D, et al. Phosphorus removal by wollastonite: a constructed wetland substrate[J]. *Ecological engineering*, 2000, 15(1/2): 121–132.
- [9] GUSTAFSSON J P, RENMAN A, RENMAN G, et al. Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment[J]. *Water research*, 2008, 42(1/2): 189–197.
- [10] 籍国东,孙铁珩,李顺. 人工湿地及其在工业废水处理中的应用[J]. *应用生态学报*, 2002, 13(2): 224–228.
- [11] YANG Y, ZHAO Y Q, BABATUNDE A O, et al. Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption on dewatered alum sludge[J]. *Separation and purification technology*, 2006, 51(2): 193–200.
- [12] LIU R B, MAO Y, SHEN C, et al. Can biofilm affect alum sludge adsorption: an engineering scope in a novel biofilm reactor for wastewater treatment[J]. *Chemical engineering journal*, 2017, 328: 683–690.
- [13] LIU R B, ZHAO Y Q, SIBILLE C, et al. Evaluation of natural organic matter release from alum sludge reuse in wastewater treatment and its role in P adsorption[J]. *Chemical engineering journal*, 2016, 302: 120–127.
- [14] WEI Y F, LIANG X J, WU H H, et al. Efficient phosphate removal by dendrite-like halloysite-zinc oxide nanocomposites prepared via noncovalent hybridization [J]. *Applied clay science*, 2021, 213: 106232.
- [15] ZHANG G S, LIU H J, LIU R P, et al. Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2009, 335(2): 168–174.
- [16] YANG Y, ZHAO Y Q, LIU R B, et al. Global development of various emerged substrates utilized in constructed wetlands [J]. *Bioresource technology*, 2018, 261: 441–452.
- [17] GAO J Q, ZHAO J, ZHANG J S, et al. Preparation of a new low-cost substrate prepared from drinking water treatment sludge (DWTS)/bentonite/zeolite/fly ash for rapid phosphorus removal in constructed wetlands [J]. *Journal of cleaner production*, 2020, 261: 121110.
- [18] 国家环境保护总局. 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法: GB 11893—1989[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [19] ZHANG R C, LEIVISKÄ T. Surface modification of pine bark with quaternary ammonium groups and its use for vanadium removal [J]. *Chemical engineering journal*, 2020, 385: 123967.
- [20] CHUNG H K, KIM W H, PARK J, et al. Application of langmuir and freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent [J]. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2015, 28: 241–246.
- [21] 徐颖,叶志隆,叶欣,等. 给水污泥对水中磷的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(3): 712–719.
- [22] CHEN J G, KONG H N, WU D Y, et al. Phosphate immobilization from aqueous solution by fly ashes in relation to their composition[J]. *Journal of hazardous materials*, 2007, 139(2): 293–300.
- [23] LI Q, ZHANG J S, GAO J Q, et al. Preparation of a no-

vel non-burning polyaluminum chloride residue (PACR) compound filler and its phosphate removal mechanisms[J]. Environmental science and pollution research,2021;1-14.

[24] 王信,马啸宙,周雯,等. 给水污泥负载 Fe 合物除磷行为效果及机理[J]. 环境工程学报,2016,10(10): 5420-5428.

[25] 杨永哲,赵亚乾,BABATUNDE A,等. 给水厂铝污泥对磷的吸附特性及陈化时间的影响[J]. 中国给水排水,2015,31(11):137-141.

[26] ZHANG L L, LU Y D, KANG J F, et al. Selection of optimum composition of aluminoborosilicate glasses with excellent dielectric properties according to orthogonal experiment design [J]. Journal of materials science; materials in electronics, 2018, 29 (7): 5746-5752.

[27] 王诗博,宁平,瞿广飞,等. 改性麦饭石吸附除磷性能研究 [J]. 化工新型材料,2017,45(12):137-140,144.

[28] 赵先富,马沛明,邱昌恩,等. 聚合硫酸铁除磷效果及藻类的生理生态响应 [J]. 中国环境科学,2010,30(增刊1):14-18.

Research on Phosphorus Removal Performance of Portland Blast Furnace Slag Cement

LI Qiang¹, DUAN Haoyu¹, GAO Jingqing¹, CHU Junhui¹, ZHOU Haoxin², ZHU Tongdou¹, JIN Yinzhu¹

(1. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Water Conservancy and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: This study aimed to solve the problem of deep purification of high concentration phosphorus wastewater and to explore the phosphorus removal potential of portland blast furnace slag cement. The adsorption of the wastewater containing 150 mg/L TP on portland blast furnace slag cement was discussed. Combined with scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), the surface morphology and crystal structure of portland blast furnace slag cement before and after phosphorus adsorption were characterized and analyzed. The results of adsorption kinetics experiments showed that portland blast furnace slag cement as a adsorbent could treat high phosphorus-containing wastewater, removal rate up to 90.3%, adsorption capacity up to 27 mg/g, the adsorption kinetic process could be well explained by using pseudo-second-order kinetic model and intra-particle diffusion model, the dephosphorization rate is mainly limited by the chemical reaction rate, compared with surface adsorption, intra-particle diffusion is the decisive step in the adsorption process. In addition, isotherm studies showed that phosphorus adsorption on portland blast furnace slag cement fitted the Freundlich and Langmuir model, with the correlation coefficients over 0.97. The results indicated that both single-layer adsorption and multi-layer adsorption occurred in portland blast furnace slag cement, and the non-uniform active sites on the surface were slightly stronger than the uniform active sites, the maximum phosphorus adsorption capacity determined by Langmuir isotherm plot was 47 mg/g. Through orthogonal experiments, the optimal reaction conditions were as follows: pH is 7, initial phosphorus concentration is 150 mg/L, dosage is 5 g/L, contact time is 18 h. The portland blast furnace slag cement can effectively neutralize the excess acid and alkali, and has good buffering characteristics, which may be related to the protonation and deprotonation of the metal ions, the ligand exchange in chemisorption was the main mechanism of phosphorus removal. Portland blast furnace slag cement is suitable for high concentration of phosphorus containing wastewater, also suitable for pH unstable phosphorus containing wastewater.

Keywords: portland blast furnace slag cement; adsorption; phosphorous wastewater; ligand exchange